# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.



O Veröffentlichungsnummer:

0 299 191 A

**A1** 

⊕ EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

2) Anmeidenummer: 88108886.8

22 Anmeldetag: 03.06.88

① Int. CI.4: A01N 47/24 , A01N 47/20 , A01N 47/18 , A01N 47/12 , B27K 3/50 , //(A01N47/24, 43:40,33:12),(A01N47/20,43:40, 33:12),(A01N47/18,43:40,33:12), (A01N47/12,43:40,33:12)

Priorität: 09.06.87 DE 3719194

- Veröffentlichungstag der Anmeldung: 18.01.89 Patentblatt 89/03
- Benannte Vertragsstaaten:
  AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

2 Erfinder: Lehmann, Rudolf, Dr. Schnugsheide 2
D-5653 Leichlingen(DE)
Erfinder: Leinen, Hans Theo, Dr. Gertrudistrasse 2
D-4000 Düsseldorf(DE)
Erfinder: Orth, Reinhard, Dr. Marie Curie-Strasse 1
D-4019 Monheim(DE)

Erfinder: Müller, Hans-Jürgen, Dr.

Bahlenstrasse 99 D-4000 Düsseldorf(DE)

Fungizide Wirkstoffgemische.

Antimikrobiell wirksame Gemische enthalten quarternäre Ammoniumverbindungen und Jodpropinyloxyethanol-carbamatverbindungen im Gewichtsverhältnis von 0,3 : 1 bis 9 : 1.

EP 0 299 191 A1

Xerox Copy Centre

#### Fungizide Wirkstoffgemische

Die Erfindung betrifft fungizide Wirkstoffgemische, insbesondere antimikrobieil wirksame Gemische mit einem Gehalt an quaternären Ammoniumverbindungen und Jodpropinyloxy-ethanol-carbamatverbindungen.

Die Verwendung von quartären Ammoniumhalogeniden als Wirkstoffe in antimikrobiellen Mitteln ist seit langem bekannt, siehe beispielsweise K. Lindner. Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe. 2. Auflage. Band 1. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH. Stuttgart 1964. Seite 984 und Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology, Third Editon, Volume 19, John Wiley & Sons, New York. Chichester: Brisbane. Torontog Singapore 1982, Seite 530. Auch die Verwendung von Jodpropinyloxy-ethanci-carbamaten als Bakterizide und Fungizide ist seit längerer Zeit bekannt, siehe beispielsweise DE 32 16 895 A1.

Auf Gem Gebiet der Desinfektions- und Konservierungsmittel besteht unter den Gesichtsbunkten des Umweitschutzes und der Wirkschaftlichkeit ein Bedürfnis nach Wirkstoffen und Wirkstoffkombinationen die schon bei Geringen Anwendungskonzentrationen eine hinreichende antimikrobielle Wirkung zeigen. In diesem Zusammenhang sind nicht nur neue Verbindungen von Interesse, sondern auch synergistisch wirkende Kombinationen bereits bekannter Wirkstoffe.

Es wurde gefunden, daß Kombinationen aus quartaren Ammoniumhalogeniden vom Benzalkontyp und Jodpropinyloxy-ethanol-carbamaten eine synergistische antimikrobielle Wirkung zeigen, wenn die beiden Komponenten in einem bestimmten Gewichtsverhältnis zueinander vorliegen.

Gegenstand der Erfindung sind antimikrobiell wirksame Gemische enthaltend

- a) mindestens eine antimikrobiell wirksame quartäre Ammoniumverbindung und
- b) mindestens eine antimikrobiell wirksame Jodpropinyloxy-ethanol-carbamatverbindung, wobei die b Komponenten a und b im Gewichtsverhältnis von a : b im Bereich von 0.3 : 1 bis 9 : 1 vorliegen.

Dabei kommen als antimikrobiell wirksame quartare Ammoniumverbindungen insbesondere Substanzen des Benzalkontyps in Betracht, die der Formel I

 $[R^1R^2N^1(CH_3)_2]X^{\Theta}$  (I)

entsprechen, in der R' und R² gleich oder verschieden sein können und einen vorzugsweise geradkettigen Alkytrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest und X<sup>©</sup> ein Halogenidanion, insbesondere ein Chloridanion darstellen, wobei nur einer der Reste R¹ oder R² ein Benzylrest sein kann. Diese quartären Ammoniumverbindungen können in den erfindungsgemäßen Gemischen als chemische Individuen oder als Gemische enthalten sein. Beispiele für derartige antimikrobiell wirksame quartäre Ammoniumverbindungen sind. Benzyl- dimethyl-n-decylammoniumchlorid. Benzyl-dimethyl-n-dodecylammoniumchlorid. Benzyl-dimethyl-n-octadecylammoniumchlorid und Benzyl-dimethyl-h-tetradecylammoniumchlorid, in dem der Rest R aus der Formel I von dem hydrierten Fettsäuregemisch des Kokosöls abgeleitet ist sowie Dioctyldimethyl-dimethylammoniumchlorid und Didecyldimethylammoniumchlorid. Benzyl-dimethyl-n-dodecylammoniumchlorid und Benzyl-dimethyl-n-tetradecylammoniumchlorid sowie Gemische dieser Verbindungen können dabei eine bevorzugte Stellung einnehmen.

Als antimikrobiell wirksame Jodpropinyloxy-ethanol-carbamatverbindungen eignen sich insbesondere 2-(3-lod-2-propinyloxy)-ethanol-carbamate der allgemeinen Formel (II)

$$R^{1}$$
  $R^{3}$   $R^{5}$   
 $1 - C = C - \frac{1}{C} - O - \frac{1}{C} - \frac{1}{C} - OCONH - R^{7}$  (11)

in der R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder cyclische Alkylreste mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen oder R¹ und R² zusammengenommen -(CH₂)<sub>n</sub>-bedeuten., wobei n 4 bis 6 ist, R³, R⁴, R⁵ und R⁶, die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Arylreste oder CCl₃ bedeuten oder R³ und R⁵ oder R⁴ und R⁶ zusammengenommen -(CH₂)<sub>n</sub> bedeuten, wobei n 3 bis 5 ist, und R² Wasserstoff, lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder cyclische Alkylreste mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, Arylreste, substituierte Arylreste, Aralkylreste oder Arylsulfonylreste bedeutet.

Beispiele für lineare oder verzweigte Alkylreste oder Alkenylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für die R¹ und R² stehen, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl und deren verzweigte Isomere. Vinyl, Allyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl und Hexenyl sowie die entsprechenden Isomeren der genannten Alkenyle mit 4, 5 und 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele für cyclische

Alkylreste mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen, für die R¹ und R² stehen, sind Cyclopentan. Cyclohexan und Cycloheptan. Bevorzugt werden Verbindungen der Formel (II) in denen beide Substituenten R¹ und R² gleichzeitig Wasserstoff oder gleichzeitig Methyl sind, sowie solche, in denen von R¹ und R² ein Substituent Wasserstoff ist, während der andere Methyl darstellt.

Beispiele für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für die R³, R⁴, R⁵ und R⁶ stehen, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,wobei Methyl bevorzugt wird.

Beispiele für Arylreste, für die R³, R⁴, R⁵ und R⁶ stehen, sind Phenyl und Naphthyl.

Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (II), in denen von den Resten R¹ bis R⁵ mindestens 4 Reste Wasserstoff bedeuten.

Beispiele für lineare und verzweigte Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, für die R<sup>7</sup> steht, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl sowie die verzweigten Isomeren der Alkyle mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen.

Beispiele für cyclische Alkylreste mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, für die R<sup>7</sup> steht, sind Cyclobutyl. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexyl und Cyclooctyl.

Beispiele für Aryl und substituiertes Aryl, für die R<sup>7</sup> steht, sind Phenyl, Naphthyl. Tolyl, Chlorphenyl, Bromphenyl, Fluorphenyl, Dichlorphenyl und Trichlorphenyl.

Beispiele für Aralkyl und Arylsulfonyl, für die R<sup>7</sup> steht, sind Benzyl und p-Toluolsulfonyl.

Bevorzugt werden Verbindungen, in denen R<sup>7</sup> ein niederer Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, sowie ein Arylrest oder mit Chlor oder Brom substituierter Arylrest ist.

Beispiele für besonders bevorzugte Verbindungen sind solche, in denen R<sup>7</sup> Propyt, Butyl oder Phenyl ist.

Die N-substituierten 2-(3-lod-2-propinyloxy)-ethanol-carbamate der allgemeinen Formel (II) werden nach an sich bekannten Verfahren (Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie, Bd. 8, S. 141 - 144 (1952)) durch Umsetzung äquimolarer Mengen der Alkohole mit geeigneten, z.B. im Handel erhältlichen Isocyanaten synthetisiert, wie beispielsweise in der DE 32 16 894 A1 und in der DE 32 16 895 A1 beschrieben ist.

Bei der Bestimmung der mikrobistatischen Wirkung an verschiedenen Pilzkulturen konnten mit solchen. Gemischen deutlich synergistische Wirkungen beobachtet werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Gewichtsverhältnis der Kompo nenten a und b im Gewichtsverhältnis von a : b im Bereich von 1 : 1 bis 6 : 1 eingestellt.

Zur Herstellung gebrauchsfertiger antimikrobieller Mittel können die erfindungsgemäßen antimikrobiell wirksamen Gemische in Form von wasserhaltigen Konzentraten bereitgestellt werden, in denen die Gesamt-konzentration der Komponenten a und b zwischen 3 und 50 Gew.-% ausmachen kann. In den wasserhaltigen gebrauchsfertigen antimikrobiellen Mitteln, wie sie für Desinfektions- und Konservierungszwecke eingesetzt werden, liegt die Gesamtkonzentration der Komponenten a und b im allgemeinen zwischen 0.005 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Die gebrauchsfertigen antimikrobiell wirksamen Gemische bestehen im einfachsten Fall aus einer wäßrigen Lösung, in der die quartäre Ammoniumverbindung und die Jodpropinyloxy-ethanol-carbamatverbindung im angegebenen Verhältnis und in der angegebenen Konzentration gelöst sind. In der Mehrzahl der Fälle enthalten die für die praktische Anwendung bestimmten Gemische weitere üblicherweise verwendete Bestandteile, die je nach der vorgesehenen Anwendungsform und dem Anwendungszweck ausgewählt werden. Für flüssige Zubereitungen kommen als Lösungsmittel neben Wasser auch Gemische aus Wasser und wassermischbaren organischen Lösungsmitteln in Betracht, beispielsweise Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Ethylethylenglykol und Propylpropylenglykol. Solche Lösungen lassen sich gut versprühen, wobei man entweder Druckluft anwendet oder ein in der Aerosoltechnik für die Herstellung von Sprays gebräuchliches Treibmittel einsetzt.

Wenn neben der antimikrobiellen Wirkung eine zusätzliche Reinigungswirkung erwünscht ist, können die erfindungsgemäßen Gemische Tenside, insbesondere nichtionische Tenside enthalten. Beispiele für geeignete Tenside sind Anlagerungsprodukte von 4 bis 40, vorzugsweise 4 bis 20 Mol Ethylenoxid an ein Mol Fettalkohol, Alkylcyclohexanol. Alkylphenol, Fettsäure, Fettamin, Fettsäureamid oder Alkansulfonamid. Von besonderem Interesse sind Anlagerungsprodukte von 5 bis 16 Mol Ethylenoxid an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, ein Gemisch aus Oleylalkohol und Cetylalkohol sowie an Mono-. Di- oder Trialkylphenole und an Monoalkylcyclohexanole mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten. Auch gemischte Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und Propylenoxid an die genannten Verbindungen mit einem aktiven Wasserstoffatom kommen in Betracht. Die genannten Alkoxylierungsprodukte können auch endgruppenverschlossen sein, beispielsweise durch Ether- oder Acetalgruppen.

In den erfindungsgemäßen Gemischen können ferner Gerüstsubstanzen vorhanden sein: als solche eignen sich beispielsweise Alkalisalze der Glukonsäure, insbesondere Natriumglukonat, die Alkalisalze der Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure. Hydroxyethandiphosphonsäure, Phosphonobutantricar-

50

10

20

bonsäure. Milchsäure. Citronensäure oder Weinsäure. Weiterhin kommen als Gerüstsubstanzen die wasserlöslichen Saize nöhermolekularer Polycarbonsäuren in Betracht, etwa Polymerisate der Maleinsäure. Itakonsäure. Fumarsäure und Zitraconsäure. Auch Mischpolymerisate dieser Säuren untereinander oder mit anderen polymerisierbaren Monomeren, wie z.B. Ethylen. Propylen. Acrylsäure. Vinylacetat. Isobutylen. Acrylamid und Styrol sind brauchbar.

In die erfindungsgemäßen Gemische können auch Reinigungsverstärker wie Fettsäuremono- und -diethanolamide, beispielsweise Kokosfettsäuremonoethanolamid und Kokosfettsäureciethanolamid, und Anlagerungsprodukte von bis zu 4 Mol Ethylenoxid oder Propylenoxid an Alkylamine mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Fettalkohole mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen und freie Fettalkohole mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen sowie Reinigungsverstärker auf Cellulosebasis eingearbeitet werden.

Darüberhinaus kann es für weitere Anwendungsbereiche vorteilhaft sein, wenn die erfindungsgemäßen Gemische zusätzlich zu der erfindungsgemäßen Kombination aus quartären Ammoniumverbindungen und Jodpropinyloxy-ethanol-carbamatverbindungen weitere antimikrobiell wirksame Substanzen enthalten.

Für die Herstellung gebrauchsfertiger Reinigungslösungen mit desinfizierender Wirkung können neben flüssigen Konzentraten auch feste Produkte, vorzugsweise in Pulver- oder Granulatform oereitgesteilt werden, die die erfindungsgemäßen antimikrobiell wirksamen Gemische enthalten.

Die erfindungsgemäßen antimikrobiell synergistisch wirksamen Gemische können als Desinfektionsund Konservierungsmittel auf vielen Gebieten zum Einsatz gelangen, beispielsweise bei der Flächendesinfektion in Krankenhäusern. Schulen, Badeanstalten, öffentlichen Verkehrsmitteln, gewerblichen Betrieben
und Industrieanlagen. Besondere Bedeutung kommt den erfindungsgemäßen Gemischen auf dem Gebiet
der Desinfektion in landwirtschaftlichen Betrieben, in Molkereien und Brauereien und anderen Betrieben der
Nahrungsmittel- und Getränkeindustrie zu. Ferner können die synergistischen Gemische zum Konservieren
von Pflanzenvermehrungsmaterial, insbesondere von Samen und Blumenzwiebeln eingesetzt werden. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Gemische bei der Konservierung technischer Produkte wie Farbstoffdispersionen. Klebstoffen, Bohr- und Schneidölen oder Produkten der papier-, pappe- oder lederverarbeitenden Industrie sowie zur Konservierung von Industrie- und Brauchwasser Anwendung finden. Schließlich
können die erfindungsgemäßen Gemische auch zum Materialschutz eingesetzt werden, beispielsweise zumImprägnieren von Holz. Hier können u.a. Kisten, wie sie in der gewerblichen Pilzzucht verwendet werden,
wirkungsvoll gegen den Befall durch das Kulturmyzel ausgerüstet werden.

30

#### Beispiele

35

#### Beisciel 1

Als antimikrobiell wirksame quartäre Ammoniumverbindungen wurde Didecyl-dimethyl-ammoniumchiorid (Produkt A) eingesetzt. Als antimikrobiell wirksame Jodpropinyloxy-ethanol-carbamate kamen folgende Verbindungen der Formel (III)

I-C=C-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CONH-R (III)

zum Einsatz:

Produkt B: R = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-

Produkt C:  $R = CH_3(CH_2)_2$ -

Produkt D:  $R = (CH_2)_3C_7$ 

Produkt E: R = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-

Produkt  $FR = p-Cl-C_5H_4$ -

Produkt G:  $R = p-CH_3-C_6H_4-SO_2-$ 

Produkt A wurde mit den Produkten B bis G zu folgenden erfindungsgemäßen Gemischen kombiniert (GT = Gewichtsteile):

#### Gemisch AB 1

55

4.5 GT Produkt A 1 GT Produkt B

# Gemisch AB 2

1 GT Produkt A 1 GT Produkt B

5

# Gemisch AC 1

10 4,5 GT Produkt A 1 GT Produkt C

# 15 Gemisch AC 2

1 GT Produkt A 1 GT Produkt C

20

# Gemisch AD 1

4,5 GT Produkt A 25 1 GT Produkt D

# Gemisch AD 2

30

1 GT Produkt A 1 GT Produkt D

35

# Gemisch AE 1

4.5 GT Produkt A 1 GT Produkt E

.

# Gemisch AE 2

45 1 GT Produkt A 1 GT Produkt E.

# 50 Gemisch AF 1

4.5 GT Produkt A 1 GT Produkt F

#### Gemisch AF 2

1 GT Produkt A

1 GT Produkt F

5

20

25

# Gemisch AG 1

4.5 GT Produkt A1 GT Produkt G

#### 15 Gemisch AG 2

1 GT Produkt A

1 GT Produkt G

Die mikrobistatische Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Gemische AB 1 bis AG 2 im Vergleich zu den Einzelkomponenten (Produkte A bis G) wurde gegenüber folgenden Testkeimsuspensionen bestimmt:

- 1. Candida albicans 1x108 Keime ml
- 2. Penicillium camerunense 5x10<sup>7</sup> Keime ml
- 3. Penicillium funiculosum 3x107 Keime/ml
- 4. Trichoderma viride 6x107 Keime:ml
- 5. Aspergillus niger 4x10<sup>7</sup> Keime ml

Die Hemmkonzentrationen der zu untersuchenden Produkte wurden nach den Richtlinien für die Prüfung und Bewertung chemischer Desinfektionsverfahren. Kapitel 2.1, abgedruckt in Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B 172, 536-537 (1981) ermittelt. Die Substanzgemische AB 1 bis AG 2 und die Einzelkomponenten A bis G wurden zu wässrigen Stammlösungen gelöst, aus denen durch Zusatz von Würzebouillon die entsprechenden Verdünnungsreihen hergestellt wurden.

Die gefundenen Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle I wiedergegeben.

35

ıŋ

**⊹**5

50

TABELLE I

Hemmkonzentrationen der Gemische AB 1 bis AG 2 in ppm im Vergleich zu den Einzelkomponenten A bis G							
Produkt	Testkeim						
	1	2	3	4	5		
A* B*	70 70	20 7	7	15 15	70 4,5		
AB1	24,5	3,7	3.7	5.5	8,5		
AB2	20	-6 <sup>1</sup> 3	274 सं G	6 :	6		
C.	45	7	10 🗥	15	3		
AC1	24,5	3,7	3.7	† 3.7	8.5		
AC2	20	6	4	: 4	4		
D*	100	7	10	15	7		
AD1	24,5	3,7	2,5	5,5	5,5		
AD2	30	6	6	9	. 4		
E'	20	7	7	10	10		
AE1	12	3,7	2.5	3.7	5,5		
AE2	14	6	4	6 .	7		
F	45	15	20	20	8.5		
AF1	12	3.7	3,7 4	3,7 9	4		
AF2	20	14	30	20	20		
G'	100	20 5,5	3.7	8.5	12		
AG1 AG2	24,5 30	14	6	14	14		

In der Tabelle wurden für die Hemmkonzentrationen der erfindungsgemäßen Gemische AB 1 bis AG 2 jeweils die Summen aus den vorhandenen Mengen der Einzelkomponen ten aufgenommen, die in den oben angegebenen Gewichtsverhältnissen eingesetzt wurden.

\* Vergleichssubstanz

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Gemische AB 1 bis AG 2 konnten praktisch durchweg synergistische Effekte beobachtet werden.

#### 40 Beispiel 2

10

15

20

25

30

Als antimikrobiell wirksame quartäre Ammoniumverbindung wurde Benzyl-dimethyl-n-dodecyl/n-tetradecyl-ammoniumchlorid (70 Mol-% C<sub>12</sub>, 30 Mol-% C<sub>14</sub>: Produkt H) eingesetzt. Als antimikrobiell wirksame Jodpropinyloxy-ethanol-carbamatverbindungen kamen die Produkte B, C, D, F und G zum Einsatz.

Produkt H wurde mit den Produkten B, C, D, F und G zu folgenden erfindungsgemäßen Gemischen kombiniert:

#### 50 Gemisch HB 1

4.5 GT Produkt H 1 GT Produkt B

#### EP 0 299 191 A1

Gem	nsc	h F	18	2

1 GT Produkt H

1 GT Produkt B

.

5

# Gemisch HC 1

10 4.5 GT Produkt H 1 GT Produkt C

1174

್ಷಕ್ಷಿತ್ರವನ 8(೧)

# 15 Gemisch HC 2

1 GT Produkt H

1 GT Produkt C

20

# Gemisch HD 1

4.5 GT Produkt H 25 1 GT Produkt D

# Gemisch HD 2

30

1 GT Produkt H I

25

# Gemisch HF 1

4.5 GT Produkt H 1 GT Produkt F

4ŋ

# Gemisch HF 2

45 °1 GT Produkt H 1 GT Produkt F

# 50 Gemisch HG 1

4.5 GT Produkt H 1 GT Produkt G

#### Gemisch HG 2

5

10

15

20

25

35

40

45

50

1 GT Produkt H

1 GT Produkt G.

Die mikrobistatische Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Gemische (Produkte HB 1 bis HG 2) im Vergleich zu den Einzelkomponenten (Produkte 8, C, D, F, G und H) wurde gegenüber den im Beispiel 1 beschriebenen Testkeimsuspensionen bestimmt. Die Hemmkonzentrationen wurden analog Beispiel 1 ermittelt. Die gefundenen Ergebnisse sind in der Tabelle II zusammengefaßt.

		TABELL	· ):	) N	7/20 7/20	
Hemmkor 2 in ppm	nzentration im Vergle .B, C	nen der ( nich zu de ), D. F. G	eu Fiuse	HB 120	enten ]	7, 1, 3, 50 1/2: 3
Produkt		7	Festkeim	1	N 3	]3
	1	2	3	4	5	
H' B' HB1 HB2 C' HC1 HC2 D' HD1 HD2 F' HF1 HF2 G' HG1 HG2	70 70 37 20 45 37 20 100 24.5 30 45 37 30 100 55	45 7 1,2 9 7 5,5 9 7 3,7 6 15 5,5 9 20 3,7	4.5 10 3.7 4 10 3.7 4 10 3.7 3 20 3.7 6 30 5.5 6	15 15 8.5 4 15 5.5 4 15 3.7 4 20 8.5 14 20 8.5 9	70 4.5 1.2 4 3 8.5 4 7 5.5 4 7 12 4 20 8.5 14	

<sup>\*</sup> Vergleichssubstanz

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Gemische HB1 bis HG2 gegen die Testkeime 1 bis 5 konnten praktisch durchweg synergistische Effekte beobachtet werden.

#### **Ansprüche**

- 1. Antimikrobiell wirksame Gemische enthaltend
- a) mindestens eine antimikrobiell wirksame quartäre Ammoniumverbindung und
- b) mindestens eine antimikrobiell wirksame Jodpropinyloxy-ethanol-carbamatverbindung,
- wobei die Komponenten a und b im Gewichtsverhältnis von a : b im Bereich von 0,3 : 1 bis 9 : 1 vorliegen.
- 2. Antimikrobiell wirksame Gemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a und b im Gewichtsverhältnis von a : b im Bereich von 1 : 1 bis 6 : 1 vorliegen.
- 3. Antimikrobiell wirksame Gemische nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als antimikrobiell wirksame quartäre Ammoniumverbindungen Substanzen enthalten, die der Formel I [R¹R²N˚(CH₃)₂]XΘ (I)
- entsprechen, in der R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und einen vorzugsweise geradkettigen Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest und X<sup>O</sup> ein Halogenidanion, vorzugsweise ein Chloridanion darstellen, wobei nur einer der Reste R¹ oder R² ein Benzylrest sein kann.

- 4. Antimikrobiell wirksame Gemische nach den Ansprüchen 1 bis 3. dadurch gekennzeichnet, daß sie als antimikrobiell wirksame quartäre Ammoniumverbindungen Benzyl-dimethyl-n-dodecylammoniumchlorid. Benzyl-dimethyl-n-tetradecylammoniumchlorid oder Gemische dieser Verbindungen enthalten.
- 5. Antimikrobiell wirksame Gemische nach den Ansprüchen 1 bis 4. dadurch gekennzeichnet, daß sie als antimikrobiell wirksame Jodpropinyloxy-ethanoi-carbamatverbindungen Substanzen enthalten, die der Formet (II)

$$R^{1} R^{3} R^{5}$$

$$1 - C = C - C - O - C - C - OCONH - R^{7} (11)$$

entsprechen.

10

30

35

40

45

50

- an der R<sup>2</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, iineare oder verzweigte Akyl-leger Alkenyireste mit 1 bis 6 Köhlenstoffatomen oder cyclische Alkylreste mit 5 bis 7 Köhlenstoffatomen oder R<sup>2</sup> und R<sup>2</sup> zusammengenommen -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> bedeuten, wobei n 4 bis 6 ist. R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>3</sup>, die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Alkylreste mit 1 bis 4 Köhlenstoffatomen. Arylreste oder CCl<sub>3</sub> bedeuten oder R<sup>3</sup> und R<sup>5</sup> oder R<sup>4</sup> und R<sup>6</sup> zusammengenommen -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>bedeuten, wobei n 3 bis 5 ist, und R<sup>7</sup> Wasserstoff, lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 12 Köhlenstoffatomen oder cyclische Alkylreste mit 4 bis 8 Köhlenstoffatomen. Arylreste, substituierte Arylreste. Aralkylreste oder Arylsulfonylreste oedeutet.
- 6. Antimikrobiell wirksame Gemische nach den Ansprüchen 1 bis 5. dadurch gekennzeichnet, daß sie als wasserhaltige Konzentrate mit einer Gesamtkonzen tration der Komponenten a und 5 zwischen 3 und 50 Gew.-26, bezogen auf das gesamte Konzentrat, vorliegen.
- 7. Antimikrobiell wirksame Gemische nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wasserhaltige gebrauchsfertige antimikrobielle Mittel mit einer Gesamtkonzentration der Komponenten a und b zwischen 0,005 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, vorliegen.
- 8. Verwendung der antimikrobiell wirksamen Gemische nach den Ansprüchen 1 bis 7 in der Stalldesinfektion.
- 9. Verwendung der antimikrobiell wirksamen Gemische nach den Ansprüchen 1 bis 7 in der Desinfektion von Melkanlagen.
- 10. Verwendung der antimikrobiell wirksamen Gemische nach den Ansprüchen 1 bis 7 zum Konservieren von Pflanzenvermehrungsmaterial.
- 11. Verwendung der antimikrobiell wirksamen Gemische nach den Ansprüchen 1 bis 7 zum Materialschutz, insbesondere zum Holzschutz.



# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

EP 88 10 8886

Der vo	Recherchenort	enbericht wurd			r Recherche	1		Pro	ıle <del>r</del> .		
				·		<u> </u>					
							.•			* :	
		. •	,								
							•				
				.*	•				01 N 27 K		٠.
								R SA	ECHERO CHGEBI	HIERTE ETE (Int. C	1.4)
	-							A	01 N	33:12	. )
A	EP-A-0 189 * Seite 1, 22; Ansprüc	Zeile 22			1e	1-11		(A A	01 N 01 N 01 N	47/12 43:40	
A	EP-A-0 093 963 (HENKEL) * Seite 6, Zeile 27 - Seite 7, Zeile 9; Ansprüche * & DE-A-3 216 894 (Kat. D,A)							A (A A	01 N 01 N 01 N	43:40	)
	US  * Zeilen 29-45 *							· A (A	01 N 01 Ņ	43:40 33:12 47/20	)
D,A	KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, Band 19, 3. Auflage, 1982, Seite 530, J. Wiley & Sons, New York,					1-11	`	A B (A	01 N, 27 K 01 N	47/12 3/50 47/24	//
Α.	EP-A-0 093 * Seite 5, DE-A-3 216	Zeilen 5	-25; Anspr	·üche	* &	1-11		· A	01 N 01 N	47/24 47/20 47/18	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile						fft uch			TION DER G (Int. Cl.4	

#### KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

- X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet
  Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer
  anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
  A: technologischer Hintergrund
  O: nichtschriftliche Offenbarung
  P: Zwischenliteratur

- T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument

- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

-3 40.33 12

THIS PACE DI ANK (USPTO)